

004022202

WPI Acc No: 1984-167744/198427

XRAM Acc No: C86-012103

XRPX Acc No: N86-020808

Prod. of a photomask blank and prod. - by depositing a chromium shading layer having a variable etch rate

Patent Assignee: HOYA GLASS WORKS LTD (HOYA )

Number of Countries: 002 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 59090853	A	19840525	JP 82199787	A	19821116	198427 B
US 4563407	A	19860107	US 83552156	A	19831115	198605
<u>JP 87027387</u>	B	19870615				198727
US 4696877	A	19870929	US 86816213	A	19860106	198741

Priority Applications (No Type Date): JP 82199787 A 19821116; JP 82199786 A 19821116

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

JP 59090853 A 9

Abstract (Basic): JP 59090853 A

Photo-mask blank for use in lithography comprises a transparent substrate with a Cr shading layer, the latter having a lower layer portion having a first etch rate and an upper layer portion having a second etch rate lower than the first. Both portions include dispersed C or N to provide the differential etch rates. In one embodiment, both portions contain N, the lower portion contg. more N than the upper.

USE/ADVANTAGE - In semiconductor processing. Undesired spots of Cr are avoided when the blank is etched into a photomask. (First major country equivalent to J59090853-A)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## ⑫ 特許公報(B2)

昭62-27387

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>G 03 F 1/00  
H 01 L 21/30

識別記号

G C A

庁内整理番号

V-7204-2H  
Z-7376-5F

⑭公告 昭和62年(1987)6月15日

発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 フォトマスクブランク

⑯ 特 願 昭57-199787

⑰ 公 開 昭59-90853

⑱ 出 願 昭57(1982)11月16日

⑲ 昭59(1984)5月25日

⑳ 発 明 者	松 井	茂 和	東京都新宿区西新宿1丁目13番12号	株式会社保谷硝子内
㉑ 発 明 者	加 賀 谷	健 一	東京都新宿区西新宿1丁目13番12号	株式会社保谷硝子内
㉒ 発 明 者	牛 田	正 男	東京都新宿区西新宿1丁目13番12号	株式会社保谷硝子内
㉓ 発 明 者	丸 山	光 一	東京都新宿区西新宿1丁目13番12号	株式会社保谷硝子内
㉔ 出 願 人	ホーヤ株式会社		東京都新宿区中落合2丁目7番5号	
審 査 官	石 井	良 和		

1

2

## ⑳ 特許請求の範囲

1 透明基板上に第1層として窒素を含むクロム層、第2層として炭素を含むクロム層を積層したことを特徴とするフォトマスクブランク。

## 発明の詳細な説明

この発明は半導体素子、IC、LSI等の半導体製造に使用されるフォトマスクブランクに関する。

この種のフォトマスクブランクとしては、基本的に第1図aに示されるように透明基板1上に真空蒸着法、スパッタリング法またはイオンプレーティング法等によつてクロム層2を積層させた、比較的表面反射率の高いものと、同図bに示されるように前記クロム層2上に更に酸化クロム層3を積層させて反射防止層付きのもの(低反射フォトマスクブランク)と、同図cに示すように透明基板1上に酸化インジウム、酸化スズなどの帯電防止用の透明導電膜1'を積層して、導電性をもった透明基板1"を使用し、この透明基板1"上に前述したクロム層2更にこのクロム層2上に酸化クロム層3を積層した透明導電膜付きフォトマスクブランクがある。したがつて、この発明においては、単に透明基板というときは、後述するようなソーダライムガラスなどの透明基板単体の他に、透明導電膜付きのものが含まれる。

このようなフォトマスクブランクを半導体製造用に使用される際には、第1図aに示したクロム層2または同図bに示した酸化クロム層3上にそ

れぞれレジスト(本例ではポジレジスト)を塗布し、所望のパターンを適当な露光装置により露光させた後、レジストを現像して形成されたパターンのうちから、露光された部分のレジストと、その下のクロム層2、酸化クロム層3をエッチングしたうえで、前記現像によつて溶解しなかつたレジストを剝離して、所定の半導体製造用フォトマスクを得るのである。

ここまでの工程中、前記レジストの塗布後には、レジスト膜とフォトマスクブランク(より詳しくはクロム層2または酸化クロム層3)との接着性を高め、レジスト中の溶媒を蒸着させるためにブレークと呼ばれる熱処理工程を必要とする。この熱処理工程中またはその後工程で第2図aに示すようにレジスト4上に異物5が乗つた場合、その異物5下のレジスト4は、前述した露光によつても未露出部分となつて、現像後のレジスト40が同図bに示すように残ることから、次のエッチング工程、レジスト剝離工程後において同図cに示すようにクロム残り20、30が発生する。このようなクロム残り20、30は直径約1( $\mu\text{m}$ )の大きさを有し、1 $\mu\text{m}$ オーダーの高精度パターンが要求されるフォトマスクとしては致命的欠陥となる。このクロム残り20、30の除去手段としては、オーバーエッチングすることが考えられるが、その場合パターン寸法が極めて細くなり、微細寸法の制御に支障を来すことにな

る。以下、このオーバーエッチングによる欠陥を従来のフォトマスクブランクを挙げて具体的に説明する。

表面を精密研磨した透明ガラス基板上に、圧力  $1 \times 10^{-3}$  (Torr) の Ar と  $\text{CH}_4$  をそれぞれモル比 88% : 12% にした混合ガス中で、プレーナマグネトロン直流スパッタリングにより炭素を含むクロム層 (650Å) (第1図bにて2に相当する。) を積層させる。次に、同一真空中で、Ar と NO をそれぞれモル比 80% : 20% にした混合ガス中で同様のスパッタリングにより前記クロム層上に、窒素を含む酸化クロム層 (第1図bにて3に相当する。) を積層させ第1図bに示したような低反射ブランクを製造した。この低反射ブランクは、前述したようにレジスト塗布、露光現象及びレジスト剥離の各工程の後、硝酸第2セリウムアンモニウム 165g と過塩素酸 (70%) 42ml に純水を加えて 1000ml にしたエッチング液 (19~20°C) でウェットエッチングすることにより所定のパターンを形成した場合、エッチング時間が 50 (sec) でアンダーカット量が約 0.36 ( $\mu\text{m}$ ) であった。ここで、アンダーカット量とは、第2図dに示すようにオーバーエッチングした場合においてレジスト 41 下の幅寸法  $x_1$  と、窒素を含むクロム層 21 及び窒素を含むクロム酸化層 31 の最大幅寸法  $x_2$  との差である。

そこで、エッチング時間を更に経過させてアンダーカット量及びクロム残り密度を測定した結果をそれぞれ第3図の特性曲線 a 及び b で示す。特性曲線 a によれば、オーバーエッチングすることによりアンダーカット量を増加させ (アンダーカットレート  $\tan \phi a = 0.07 \mu\text{m} / 10\text{sec}$ )、また特性曲線 b によれば、クロム残り密度を減少させることになる。

次に (エッチング時間) / (ジャストエッチング時間) に対するクロム残り密度の関係を第4図の特性曲線 c で示す。ここでジャストエッチング時間とは縦方向 (厚み方向) のエッチング速度が飽和するまでに要する時間である。同図の曲線 c によれば、クロム残り密度を 0.1 (個/cm) 以下にするには、エッチング時間をジャストエッチング時間の 2 倍以上も要する。

したがって、従来のフォトマスクブランクは、クロム残りの除去手段としてオーバーエッチング

するしかなく、そのオーバーエッチングにより半導体製造で要求される微細寸法のパターン制御を困難にしていた。

この発明の目的は、過剰なオーバーエッチングをすることなく、クロム残り密度を減少させたフォトマスクブランクを提供することである。このような目的の達成手段としては、前述した Ar と  $\text{CH}_4$  の混合ガスに代えて、Ar と  $\text{N}_2$  の混合ガスを使用することにより、 $\text{N}_2$  ガスのモル比を多くして各層のエッチング速度を大きくすることが考えられるが、その場合アンダーカットレートが大きくなつて微細寸法の制御が困難になり、根本的な解決にはなり得ない。

そこで、本発明者は、特に透明基板上に積層した窒素を含むクロム層が従来ほぼ同一の炭化度または窒化度で構成されていたのに対して、この炭素または窒素を含むクロム層のうち、透明ガラス基板に近い第1層として窒素を含むクロム層を、第2層として炭素を含むクロム層をそれぞれ積層することにより、エッチング速度を近い層にて比較的早くして、遠い層にて遅くすることにより、過剰なオーバーエッチングをすることなく、クロム残り除去することを見出した。以下、この発明に係るフォトマスクブランクの実施例を挙げて詳細に説明する。

第5図a及びbは、従来品の第1図a及びbにそれぞれ対応して示した、この発明の実施例による断面図である。第5図aは、比較的表面反射率の高いフォトマスクブランクの例で、表面を精密研磨したソーダライムガラスからなる透明基板 10 上に、窒化度が比較的大きい窒素を含むクロム層 22 (膜厚約 150Å) を第1層とし、そのクロム層 22 上に窒化度が比較的小さい炭素を含むクロム層 23 (膜厚約 500Å) をそれぞれ積層してなるフォトマスクブランクであり、第5図bは更に前例のフォトマスクブランクのクロム層 23 上に窒素を含む酸化クロム層 32 (膜厚 250Å) を積層してなる低反射フォトマスクブランクである。

そこで、この低反射フォトマスクブランクについてクロム層 22 の窒化度とクロム層 23 の炭化度を相対的に変えたものを表に示すように用意した。なお、光学濃度については、所望値 3.0 が得られるようにスパッタリング速度を調整し、その

他は従来と同様なスパッタリング法により各層を積層する。

	クロム層22 モル比Ar : N <sub>2</sub>	クロム層23 モル比Ar : CH <sub>4</sub>
実施例 1	80 : 20	88 : 12
実施例 2	60 : 40	88 : 12
実施例 3	40 : 60	88 : 12
従 来 品	—	88 : 12

これらの実施例 1、2、及び 3 によれば、先ずエッチング時間に対するアンダーカット量の特性曲線はそれぞれ第 3 図の曲線 d、e 及び f で示され、いずれも従来品の曲線 a と比較してアンダーカット量とアンダーカットレート ( $\tan \psi d = \tan \psi e = \tan \psi f = 0.08 \mu m / 10 sec$ ) とがわずかに増大する。しかしながら、この増大分については従来のような過剰なオーバーエッチングを必要としないので無視できる。すなわち、(エッチング時間) / (ジャストエッチング時間) に対するクロム残り密度の特性では、実施例 1、2 及び 3 はそれぞれ第 4 図の特性曲線 g、h、及び i で示され、いずれの実施例も、クロム残り密度を 0.1 (個/cd) 以下にする場合には、ジャストエッチング時間に対するエッチング時間を 1.3 倍以上にすれば良いことになる。ここで、クロム層 22 の積層における Ar と N<sub>2</sub> の混合ガス中の窒化度、及びクロム層 23 の積層における Ar と CH<sub>4</sub> の混合ガス中の炭化度に対するエッチング速度の関係はそれぞれ第 6 図の曲線 j 及び k で示されるように、エッチング速度は窒化度が大きくなるに従って増大し、炭化度が大きくなるに従って減少する傾向にある。それ故、本発明においては、クロム残り密度を所望値以下にする場合に、ジャストエッチング時間に対するエッチング時間を減少させる手段として、第 1 層としてエッチング速度が速い窒素を含むクロム層 22 を積層し、第 2 層とし

てエッチング速度が遅い炭素を含むクロム層 23 を積層していることになる。そして、クロム層 22 の窒化度とクロム層 23 の炭化度とをそれぞれ大きくするに従って (第 4 図の曲線 g → h → i)、クロム残り密度を減少させると共に、(エッチング時間) / (ジャストエッチング時間) を小さくし、1.0 に近づけることができる。

したがって、この発明によれば、従来品のように過剰なオーバーエッチングをすることなく、クロム残り密度を減少させることができる。

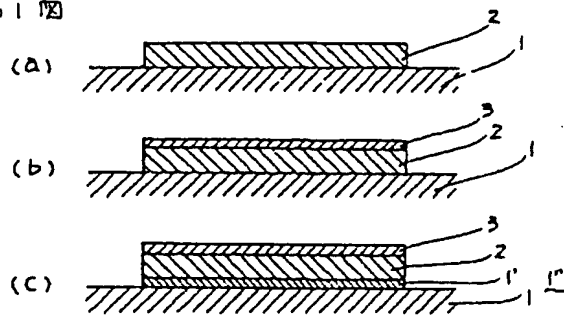
なお、以上の実施例の変形例としては、積層方法としてスパッタリング法以外に真空蒸着法、イオンプレーティング法等でもよく、透明基板としてソーダライムガラス以外にボロンシリケートガラス、石英ガラス、サファイア等はもとより、透明導電膜付きの透明基板でもよく、また、第 5 図 a に示した表面反射率の高いフォトマスクブランクについても低反射タイプと同様な効果が得られる。また、本発明は窒素を含むクロム層 22 と炭素を含むクロム層 23 を分離して説明したが、透明基板 10 の界面付近から遠ざかるに従って連続的に窒化度を減少させ、炭化度を増大させてもよい。

#### 図面の簡単な説明

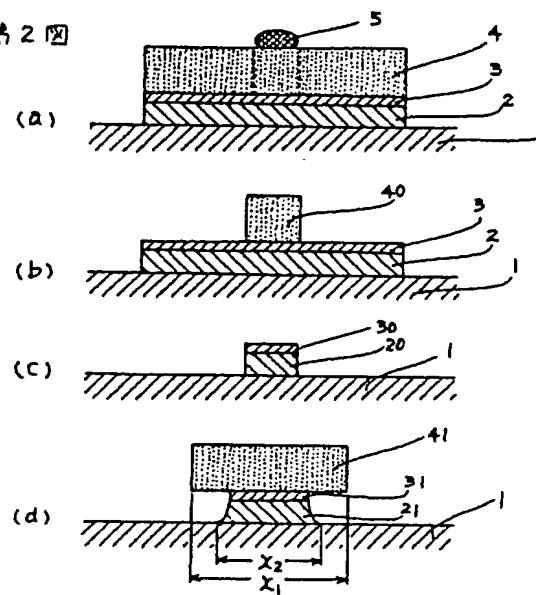
第 1 図 a、b 及び c は従来のフォトマスクブランクの断面図、第 2 図 a、b、c は前記ブランクを使用したレジスト塗布、露光現象、レジスト剝離の各工程の断面図、第 2 図 d はアンダーカット量を示す断面図、第 3 図はエッチング時間に対するアンダーカット量及びクロム残り密度を示す特性図、第 4 図は (エッチング時間) / (ジャストエッチング時間) に対するクロム残り密度を示す特性図、第 5 図は本発明によるフォトマスクブランクの断面図、並びに第 6 図は窒化度及び炭化度に対するエッチング速度の特性図である。

10 ……透明基板、22 ……窒素を含むクロム層、23 ……炭素を含むクロム層。

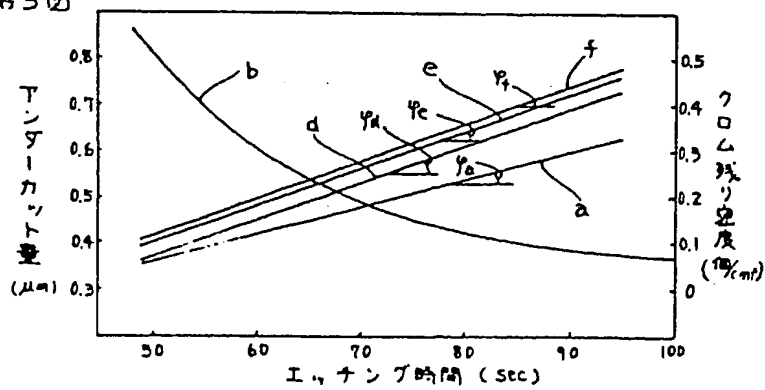
第1図



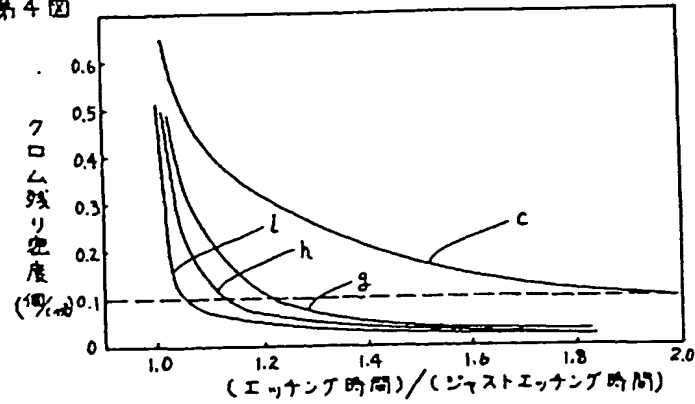
第2図



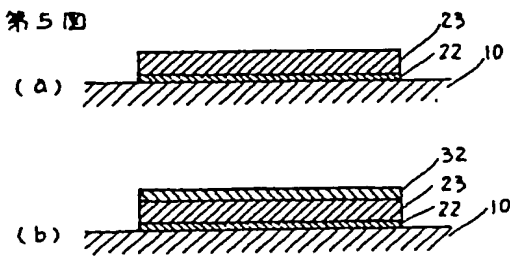
第3図



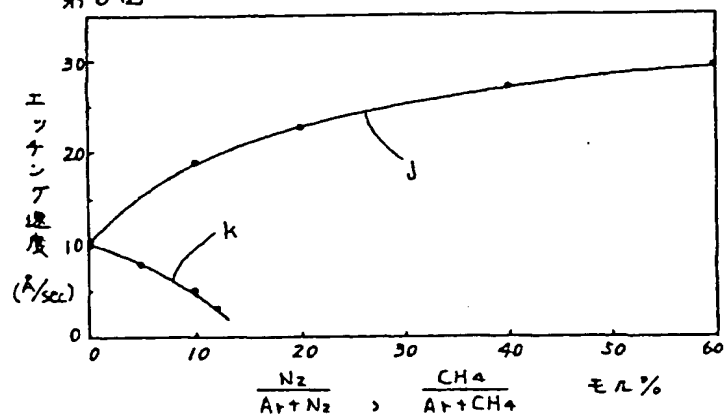
第4図



第5図



第6図



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**